

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ, НЕПОСРЕДСТВЕННО УЧАСТВУЮЩИХ В ЭЛЕКТРОДНОМ ПРОЦЕССЕ, МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ (АПН).

### 2. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА

Л. Н. ПОПОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ

В продолжение работы по исследованию возможности применения метода АПН для определения состава комплексов, участвующих в электродном процессе [1], были изучены гидроксильные комплексы цинка на стационарном ртутном пленочном электроде и на капающем ртутном и амальгамном электродах.

Как было показано ранее [1] на примере аммиачных комплексов цинка, состав комплексов, участвующих в электродной реакции, можно определить методом амальгамной полярографии с накоплением из зависимости потенциалов анодных и катодных пиков от концентрации лиганда, используя следующие соотношения:

$$\gamma_a = \frac{\partial \varphi_{па}}{\partial \lg C_{лиг}} = - \frac{b}{z\beta} q_2, \quad (1)$$

$$\gamma_k = \frac{\partial \varphi_{пк}}{\partial \lg C_{лиг}} = - \frac{b}{z\alpha} (p - q_1), \quad (2)$$

где  $b = \frac{2,3RT}{F} = 0,059$  (для 25° С);

$\varphi_{па}, \varphi_{пк}$  — потенциалы пиков соответственно анодного и катодного зубца;  $\beta, \alpha$  — коэффициенты переноса анодного и катодного процессов,  $q_1, q_2$  — соответственно состава разряжающегося и ионизирующегося комплексов;  $p$  — состав преобладающего в растворе комплекса;  $z$  — число электронов, участвующих в электродной реакции;  $C_{лиг}$  — концентрация лиганда. Коэффициенты переноса  $\alpha$  и  $\beta$  определяются из зависимости потенциалов пиков от скорости изменения потенциала  $W$  и толщины пленки  $d$  [2]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_{па}}{\partial \lg W} &= \frac{b}{\beta z}, \\ \frac{\partial \varphi_{па}}{\partial \lg d} &= \frac{b}{\beta z}, \\ \frac{\partial \varphi_{пк}}{\partial \lg W} &= - \frac{b}{2\alpha z}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для определения  $\alpha$  и  $\beta$  использовались также соотношения [3, 4]:

$$\varphi_{пк} - \varphi_{пк/2} = \frac{0,048}{\alpha z}, \quad (4)$$

$$I_{\text{па}} = 0,37 \left( \frac{zF}{RT} \right) \beta W Q, \quad (5)$$

где  $Q$  — площадь под анодным зубцом в кулонах.

Как показано в [5], состав разряжающихся и образующихся при ионизации комплексов металла можно определять из полярографического изучения зависимости анодного и катодного потенциалов полуволны необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капаящем электроде от концентрации лиганда. Эта зависимость выражается соотношениями, аналогичными соотношениям (1) и (2). Коэффициенты переноса  $\alpha$  и  $\beta$  определяются из наклона волны в полулогарифмических координатах.

Полярограммы снимались с помощью регистрирующего полярографа ОН-101 (Венгрия). Ртутный пленочный электрод представлял собой серебряную проволочку диаметром 1 мм и длиной 5 мм, впаянную в стекло и покрытую электролитическим путем тонким слоем ртути, толщиной около 5 микрон. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод с поверхностью 2 см<sup>2</sup>. Сопротивление ячейки составляло 500 ом, максимальное значение тока, протекающего через ячейку, равно  $5 \cdot 10^{-6}$  а, так что падением напряжения в ячейке

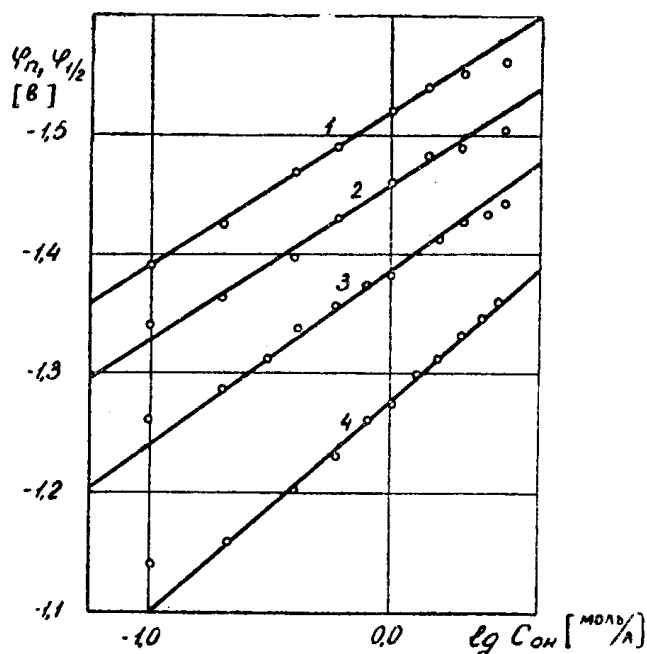


Рис. 1. Зависимость от концентрации гидроксильных ионов потенциалов катодных пиков и катодных полуволн (кривая 1; потенциалы пиков и полуволн совпадают), потенциалов катодных полупиков (кривая 2,  $\varphi_{\text{пк}} - \varphi_{\text{пк}2} = -0,06$  в), потенциалов анодных пиков (кривая 3) и анодных полуволн (кривая 4) в растворе 3 М (NaCl + KOH). Концентрация цинка в растворе: кривая 1 и 2:  $C_{\text{Zn}^{+2}} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л для катодных волн;  $C_{\text{Zn}^{+2}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для катодных пиков; кривая 3:  $C_{\text{Zn}} = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрация цинка в амальгаме равна  $2 \cdot 10^{-4}$  г-атом/л (кривая 4)

можно было пренебречь. Конструкция капаящего амальгамного электрода применялась такая же, как описано ранее [6]. При этом резиновые и полиэтиленовые соединения в аппаратуре были сведены до минимума, чтобы не загрязнять ртуть органическими поверхностно-активными ве-

ществами. Амальгама, капающая из капилляра, непрерывно готовилась в промежуточном резервуаре над капилляром электролитическим путем. Концентрация цинка в амальгаме  $2 \cdot 10^{-4}$  г-атом/л.

В качестве индифферентного электролита использовался хлористый натрий и в качестве лиганда гидрат окиси калия, концентрация которого менялась от 0,1 до 3,0 М. При этом сумма концентраций  $\text{NaCl} + \text{KOH}$  во всех опытах была одинаковой и равной 3 М. Таким образом, исследования проводились при одинаковой ионной силе, равной трем. Скорость изменения потенциала была, как правило,  $5,5 \cdot 10^{-3}$  в/сек, кроме опытов, в которых изучалась зависимость потенциала пика от скорости изменения потенциала.

На рис. 1 показана зависимость потенциалов анодных и катодных пиков и полуволн цинка от концентрации гидроксила. Линейный характер этой зависимости указывает на то, что в данном интервале измене-

ния концентрации ионов гидроксила в катодном и анодном процессах участвуют по одному комплексу цинка. Из тангенсов угла наклона прямых были определены составы этих комплексов. При этом коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  на стационарном

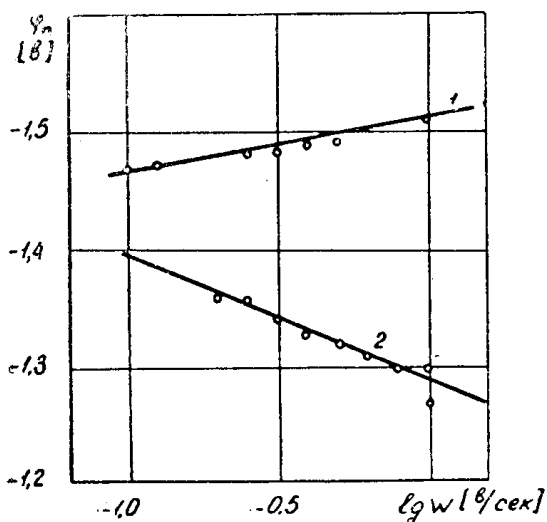


Рис. 2. Влияние скорости изменения потенциала на потенциал катодного (кривая 1) и анодного (кривая 2) пика на ртутном пленочном электроде в растворе  $0,5 \text{ M KOH} + 2,5 \text{ M NaCl}$ .  $C_{\text{Zn}^{+2}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (кривая 1);  $C_{\text{Zn}^{+2}} = 3 \cdot 10^{-5}$  м/л (кривая 2);  $\alpha = 0,42$   $\beta = 0,26$  (3)

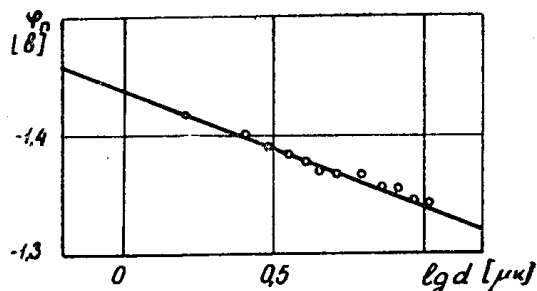


Рис. 3. Зависимость потенциала анодного пика от толщины ртутной пленки электрода в растворе  $0,5 \text{ M KOH} + 2,5 \text{ M NaCl}$ . Концентрация цинка в растворе  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\beta = 0,29$  (3)

электроде определялись несколькими способами (рис. 1, 2, табл. 1) (см. уравнения 3, 4, 5).

По литературным данным [7, 8] в щелочных растворах цинка преобладает комплекс состава  $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$

Результаты исследования по определению состава комплексов, участвующих в электродном процессе, на капающем и стационарном ртутном пленочном электродах представлены в табл. 2. Приведенные данные являются средними из двух—трех серий измерений.

Как видно из этой таблицы, исследования на капающем и стационарном электродах дают одинаковые результаты для значений  $\alpha$  и  $\beta$  и составов, разряжающихся и образующихся при ионизации комплексов. В соответствии с ранее опубликованными одним из нас данными, полученными на капаю-

Таблица 1  
Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  при различных концентрациях ионов гидроксила

| $\text{COH}^-$ моль/л | $\beta$ по (5) | $\alpha$ по (4) |
|-----------------------|----------------|-----------------|
| 0,1                   | 0,26           | 0,48            |
| 0,2                   | 0,25           | 0,38            |
| 0,5                   | 0,26           | 0,40            |
| 0,8                   | 0,26           | 0,40            |
| 2,0                   | 0,28           | 0,40            |

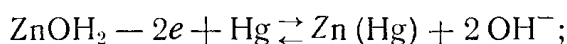
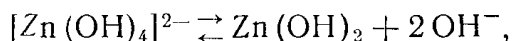
щем амальгамном электроде [5, 6], механизмы катодного и анодного процессов различны. На это указывает отличие от единицы суммы коэффициентов переноса ( $\alpha + \beta \simeq 0,7$ ) и разный состав комплексов, непосредственно участвующих в катодном и анодном процессах. Согласно

Т а б л и ц а 2

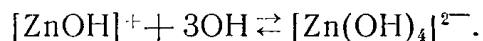
|                       | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma_k$ | $\gamma_a$ | $q_1$ | $q_2$ |
|-----------------------|----------|---------|------------|------------|-------|-------|
| Капающий электрод     | 0,39     | 0,23    | 0,13       | 0,176      | 2,3   | 1,4   |
| Стационарный электрод | 0,41     | 0,25    | 0,13       | 0,145      | 0,22  | 1,3   |

полученным данным, электродные процессы в данной системе протекают по следующим уравнениям:

катодный процесс:



анодный процесс:



Таким образом, в растворе преобладает комплекс  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , но в электродном процессе участвуют комплексы  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  и  $[\text{ZnOH}]^+$ .

### Выводы

1. Проведено сравнительное изучение влияния гидроксильных ионов на потенциалы анодных и катодных пиков на стационарном ртутном пленочном электроде и потенциалов полуволн на капающих ртутном и амальгамном электродах.

2. Определены составы комплексов, непосредственно участвующих в электродном процессе, и коэффициенты переноса  $\alpha$  и  $\beta$ . Показано, что на обоих типах электродов (капающем и пленочном) получаются одинаковые результаты, согласующиеся также с полярографическими данными предыдущих исследований.

3. Таким образом, метод амальгамной полярографии с накоплением с ртутным пленочным электродом может быть использован для определения состава разряжающихся и образующихся при ионизации комплексов. Преимуществом этого метода по сравнению с классической полярографией является значительно более простая методика эксперимента.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова. Известия ТПИ (в печати).
2. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ (в печати).
3. Н. Matsuda, Y. Ajabe. Z. Electrochem., **59**, 6, 1955.
4. В. Е. Городовых. Электрохимия (в печати).
5. А. Г. Стромберг. Ж. физ. химии, **38**, 2999, 1964.
6. А. Г. Стромберг. Труды 4-го совещания по электрохимии, изд. АН СССР, 1959, стр. 213.
7. Н. Gerischer. Z. phys. Chem. **202**, 301, 1953.
8. Н. Matsuda, Y. Ajabe. Z. Elektrochem., **63**, 1164, 1959.